

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004142

International filing date: 03 March 2005 (03.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-062107
Filing date: 05 March 2004 (05.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

03.3.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 5 日
Date of Application:

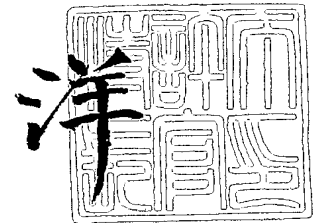
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 6 2 1 0 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 6 2 1 0 7]

出 願 人 帝 人 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 1 0 7 8 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 P37546
【提出日】 平成16年 3月 5日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08K 3/34
C08L 79/08

【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 西尾 玲

【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 河野 一輝

【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 城戸 伸明

【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町 2 番 1 号 帝人株式会社 岩国研究センター内
【氏名】 松村 俊一

【特許出願人】
【識別番号】 000003001
【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099678
【弁理士】
【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 206048
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0203001

【書類名】特許請求の範囲

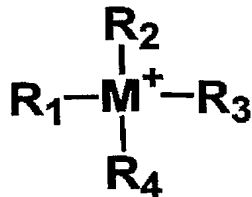
【請求項 1】

ポリエステルと、有機ホスホニウムイオンにより 60～100%修飾された層状ケイ酸塩とからなる樹脂組成物であって、該層状ケイ酸塩を無機灰分として、0.01～20重量%含み、該ポリエステルのOH末端基量が0.1から45当量/トンであるポリエステル樹脂組成物。

【請求項 2】

有機ホスホニウムイオンが下記式 (1)

【化 1】



(1)

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、炭素数 1～30 の炭化水素基またはヘテロ原子を含む炭化水素基、M はリン原子である。また任意の R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は環を形成していても良い。)

で表されることを特徴とする請求項 1 記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】

有機ホスホニウムイオンで修飾された層状ケイ酸塩の平均層数が 10 以下である請求項 1 または 2 記載のポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】

ポリエステルと、有機ホスホニウムイオンにより 60～100%修飾された層状ケイ酸塩とからなる樹脂組成物からなる成形体であって、該層状ケイ酸塩を無機灰分として、0.01～20重量%含み、該ポリエステルのOH末端基量が0.1から45当量/トンであるポリエステル樹脂組成物からなる成形体。

【請求項 5】

フィルムである請求項 4 に記載の成形体。

【請求項 6】

有機ホスホニウムイオンで修飾された層状ケイ酸塩の平均層数が 10 以下である請求項 5 記載のポリエステルフィルム。

【請求項 7】

上記式 (1) で表される有機ホスホニウムイオンで 60～100%有機修飾された層状ケイ酸塩の存在下でポリエステルの重合することを特徴とする、請求項 2 記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリエステル樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエステルと有機ホスホニウムイオン交換された層状珪酸塩とからなるポリエステル樹脂組成物、その製造方法、およびそれからなる成形体に関する。さらに詳しくは、耐熱性の高いイオン交換された層状珪酸塩を用いて、組成物におけるポリエステルのOH末端基量を特定範囲とすることで、層状珪酸塩が好適に分散されたポリエステル樹脂組成物、その製造方法、およびそれからなる成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステルは機械特性、成形性、寸法安定性、耐侯性、耐光性、耐薬品性等の特性を生かし、様々な用途で使用されている。しかしながら、近年、技術の進展に伴い、使用される用途に応じて樹脂に対してより高度な特性が要求されるようになってきた。このような要求特性を満たす技術の一つとして、熱可塑性樹脂に層状化合物をナノスケールで分散させた組成物、所謂ナノコンポジットが最近注目されている。ナノコンポジットを形成することにより、高耐熱化、高弾性化、難燃化、ガスバリア性能の向上等、様々な特性の向上が実現している（例えば、非特許文献1参照）。ナノコンポジットを形成するためには、層状化合物をナノスケールで分散させる必要があり、様々な方法が試みられている。広く知られているポリアミドの例とはことなり、特にポリエステルを使用したナノコンポジットではポリアミドと同程度に分散させることが困難であり、ナノコンポジットでの効果発現のための各種提案がなされている。例えば、層状化合物が単層レベルで分散したポリエステルの複合材料を製造する際に、ポリエステルのモノマーとの反応性のある官能基を有する有機カチオンを層状化合物の有機変性体に使用することが開示されている（特許文献1参照）。このように一般に、ポリエステル系のように層状珪酸塩が分散しにくい系で良好な分散性を実現するためには、混合される樹脂への相溶性を向上させる有機修飾基が工夫された層状珪酸塩や層間の開いた層状珪酸塩が使用される。

【0003】

また、その混練方法の検討もなされている。例えば層間距離が15～35 Åである層状珪酸塩をポリエステル樹脂に熔融混合して5～20層の層構造を保持しながら均一に分散させたポリエステル樹脂組成物の記載がある（特許文献2参照）。これらの分散プロセスは高温、高剪断等の条件下であり、分散時劣化しないだけの耐性を持った層状珪酸塩を使用することが、ポリエステル樹脂組成物の物性低下を抑制するためにも必要である。

【0004】

【特許文献1】特開2000-53847号公報 2頁

【特許文献2】特開2001-261947号公報

【非特許文献1】中条 澄 著 「ナノコンポジットの世界」、工業調査会、2000年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、組成物におけるポリエステルの末端基濃度を特定範囲として、層状珪酸塩を均一に分散させることにより、耐熱性、高い弾性率、ガスバリア性に優れた樹脂、その製造方法およびそれからなるフィルム等の成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

すなわち本発明はポリエステルと、有機ホスホニウムイオンにより60～100%修飾された層状ケイ酸塩とからなる樹脂組成物であって、該層状ケイ酸塩を無機灰分として、0.01～20重量%含み、該ポリエステルのOH末端基量が0.1から45当量/トンであるポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【0007】

さらに本発明は有機ホスホニウムイオンで修飾された層状ケイ酸塩の存在下でポリエステルを重合することを特徴とする上記のポリエステル樹脂組成物の製造方法に関するものである。

また本発明は上記の樹脂組成物からなるフィルム等の成形体である。

【発明の効果】

【0008】

本発明のポリエステル組成物は層状ケイ酸塩が良好に分散しており、それより耐熱性、高い弾性率、ガスバリア性などの物性を向上させたフィルム等の成形品を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下本発明の好ましい態様について詳述する。

本発明で使用する層状珪酸塩は、Al, Mg, Li等を含む八面体シート構造を2枚のSiO₄四面体シート構造が挟んだ形の層状珪酸塩であり、具体的には、サポナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、モンモリロナイト、バイデライト、スチブンサイト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母、バーミキュライト、フッ素バーミキュライト、ハロサイト、膨潤性マイカ等を挙げることができる。またこれらは、天然のものでも、合成のものでも構わない。これらのうち、陽イオン交換容量などの点から、モンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母等の層状珪酸塩である。

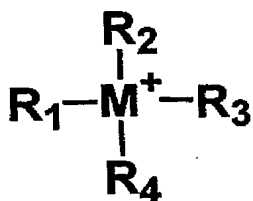
【0010】

本発明の層状珪酸塩はこうした層状珪酸塩を有機ホスホニウムイオンによりイオン交換能対比60～100%イオン交換されたものである。

【0011】

有機ホスホニウムイオンとは具体的には、下記式(1)で示されるものを好ましく挙げることができる。

【化1】



(1)

(式中、Mはリン原子である。R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立に、炭素数1～30の炭化水素基またはヘテロ原子を含む炭化水素基、また任意のR₁、R₂、R₃及びR₄は環を形成していても良い。)

【0012】

炭素数1～30の炭化水素基としては、アルキル基、芳香族基を挙げることができる。アルキル基としては、炭素数1～18のアルキル基が好ましく、メチル、エチル、n-ブロピル、n-ブチル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、およびn-オクタデシルを例示することができる。また、芳香族基としては、フェニル基、ビフェニル基、ベンジル基、トシル基などを例示することができる。R₁～R₄は、それらの熱安定性に影響を及ぼさないメチル、エチル、弗素、塩素などのような置換基を有してもよい。

【0013】

このような有機ホスホニウムイオンの具体例としてはテトラエチルホスホニウム、トリエチルベンジルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、テトラオクチルホスホニウム、トリメチルデシルホスホニウム、トリメチルドデシルホスホニウム、トリメチルヘキサ

デシルホスホニウム、トリメチルオクタデシルホスホニウム、トリブチルメチルホスホニウム、トリブチルドデシルホスホニウム、トリブチルオクタデシルホスホニウム、トリオクチルエチルホスホニウム、トリブチルヘキサデシルホスホニウム、メチルトリフェニルホスホニウム、エチルトリフェニルホスホニウム、ジフェニルジオクチルホスホニウム、トリフェニルオクタデシルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム、トリブチルアリルホスホニウムなどが挙げられる。

【0014】

さらに、上記式(1)がヘテロ原子を含む炭化水素基の場合、上述の炭素数1~30の炭化水素基 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 の少なくとも一部が、炭素数1~30のヒドロキシ置換炭化水素基、アルコキシ置換炭化水素基、およびフェノキシ置換炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。好適には、下記置換基およびその異性体を例示することができる。

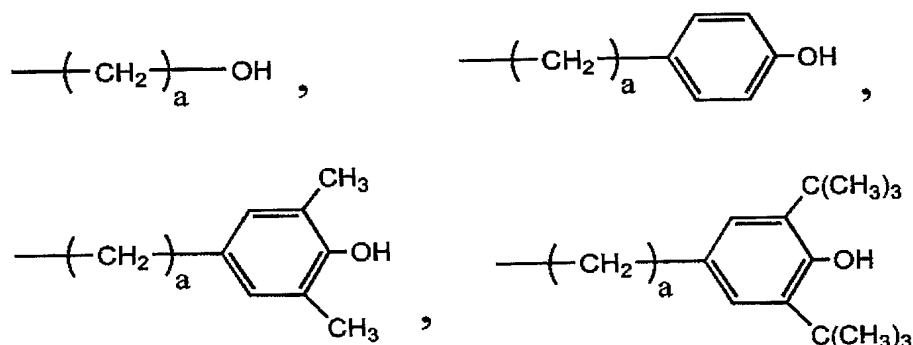
【0015】

以下にヘテロ原子を含む置換基を有する炭化水素基の例を列挙する。(ここで下記式中、 a および b は1以上29以下の整数であり、置換基中での炭素数が30以下になる整数である。また、 c は3以上30以下の整数である。)

【0016】

ヒドロキシ置換炭化水素基:

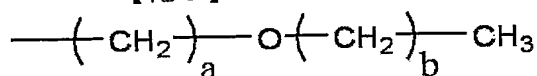
【化2】



【0017】

アルコキシ置換炭化水素基:

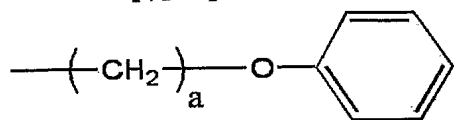
【化3】



【0018】

フェノキシ置換炭化水素基:

【化4】



【0019】

上述した有機ホスホニウムイオンは、単独でも組み合わせても用いることができる。

【0020】

本発明の層状珪酸塩は、こうした有機ホスホニウムイオンにより、層状珪酸塩の陽イオン交換能に対して60~100%イオン交換されている。層状珪酸塩の陽イオン交換能は、従来公知の方法で測定可能であるが、本発明で使用される層状珪酸塩のイオン交換能としては、先述の層状珪酸塩の内、0.2~3ミリ当量/g程度のものが好適に使用可能である。陽イオン交換能が、0.2ミリ当量/g以上であるほうが、有機ホスホニウムイオンの導入率が高くなるために分散性の点で有利である。逆に3ミリ当量/g以下のものの

方が、有機ホスホニウムイオンの導入が容易となるために本発明の層状珪酸塩を製造する上で好ましい。陽イオン交換能としては、0.8～1.5ミリ当量/gであることがさらに好ましい。本発明の層状珪酸塩は、こうした陽イオン交換能のうち、60～100%が上述の有機ホスホニウムイオンによりイオン交換されているものである。こうした陽イオンの交換率は、下記式(1)によって算出することができる。

$$\text{カチオン交換率 (\%)} = \{W_f / (1 - W_f)\} / (M_{org} / M_{si}) \times 100 \quad (1)$$

(W_f は20℃/minの昇温速度で120℃から800℃まで測定した層状珪酸塩の示差熱天秤による重量減少率、 M_{org} は該オニウムイオンの分子量、 M_{si} は層状珪酸塩の陽イオン部分における1電荷あたりの分子量を表す。層状珪酸塩の陽イオン部分における1電荷あたりの分子量は、層状珪酸塩の陽イオン交換容量(単位: eq/g)の逆数で算出される値である。)

【0021】

有機ホスホニウムイオンで層状珪酸塩の陽イオンを交換することにより、層間に有機ホスホニウムが入り込み、層間が広がる。この層間距離はX線回折によるピーク位置からその平均の計算が可能である。好ましい平均層間距離は1.5nm以上である。1.5nm以下であるとその後のポリエステル樹脂中への分散が困難となることがある。

【0022】

有機ホスホニウムイオンで層状珪酸塩の陽イオンを交換する方法としては、従来公知の方法が可能である。具体的には水、エタノール、メタノールなどの極性溶媒に原料となる層状珪酸塩分散させておき、そこへ、有機ホスホニウムイオンを添加する、あるいは、有機ホスホニウムを含む溶液を添加する方法である。修飾反応に好ましい濃度としては、層状珪酸塩の濃度として、0.1～5重量%で、溶解した有機ホスホニウムと反応させることが好ましい。0.1重量%よりも濃度が低い場合には、溶液全体の量が多くなり過ぎ、取り扱う上で好ましくない場合がある。5重量%を超える場合には、層状珪酸塩の分散液の粘度が高くなりすぎるため、陽イオン交換率が低下することがある。層状珪酸塩の濃度としては、0.5～4.5重量%がさらに好ましく、1～4重量%がより好ましい。反応時の温度としては、層状珪酸塩の分散液が攪拌するのに充分低い粘度を有すればよく、例えば、水の場合には、概略20～100℃程度で陽イオン交換反応を行うことが好ましい。

【0023】

こうして得られた修飾後の層状珪酸塩は反応終了後、未反応の有機ホスホニウムイオンを取り除くため十分に洗浄することが好ましい。ポリエステル中に分散させる際には250℃以上の高温となるため、この温度で揮発もしくは分解する成分があった場合、その後のポリエステル樹脂組成物の物性に悪影響を及ぼすからである。洗浄方法としては特に限定するものではないが、例えば有機溶媒等の有機ホスホニウムの良溶媒洗浄することが挙げられる。

【0024】

さらに、本発明の層状珪酸塩に対して陽イオン交換に関与しなかったホスホニウムイオンの有無は、蛍光X線や、原子吸光分析などの従来公知の方法で、原料に使用した有機ホスホニウムの対イオンの有無を測定することなどから確認することが可能である。

【0025】

本発明においては、陽イオン交換率は60～100%である。陽イオン交換率が60%以上であることが、層状珪酸塩に対する有機ホスホニウムイオンの導入率が高くなるために分散性の点で有利である。陽イオン交換率は100%以下であることが、原料に使用した有機ホスホニウムイオン化合物の対イオンが存在しないために熱安定性の点で有利である。陽イオン交換率としては、65～99%であることがさらに好ましく、70～99%であることがより好ましい。

【0026】

本発明の層状珪酸塩は、窒素雰囲気下、20℃/minの昇温速度で示差熱天秤によっ

て測定した5重量%重量減少時の温度が、310℃以上であることが好ましい。5重量%重量減少時の温度が310℃より低いと、ポリエステル樹脂と熔融混合する際の分解が大きく層状珪酸塩の再凝集が起こったり、分解ガスが発生するなど樹脂特性を低下させることがある。こうした点から5重量%重量減少時の温度は、高いほど好ましいが、本発明の層状珪酸塩では、良好な分散性を与えるオニウムの構造を勘案すると、好ましくは330℃以上、より好ましくは340℃以上、さらに好ましくは350℃以上である。

【0027】

本発明の樹脂組成物の製造に使用する層状珪酸塩は、比表面積が $2.5 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ のものを使用することが好ましい。比表面積は、窒素を使用したBET法で求めることができる。比表面積を $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることにより、樹脂中に分散する際の分散の効率が向上し、良好に均一分散した層状珪酸塩とポリエステル樹脂とのポリエステル樹脂を得ることができる。逆に、比表面積 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合は、余りにも比表面積が大きな微細な粒子となるために、かさ密度が高くなり粉体としての取扱いが困難となったり、吸着した水分の除去が困難となることがある。比表面積としては、 $3 \sim 100 \text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $4 \sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$ がさらに好ましく、 $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ がさらに好ましい。

【0028】

このような大きな比表面積を有する層状珪酸塩は、有機ホスホニウムで交換した層状珪酸塩を、融点 -20°C 以上 100°C 未満の媒体中から凍結乾燥させることにより、製造することができる。

【0029】

凍結乾燥に使用する媒体としては、融点 -20°C 以上の融点を有することが好ましい。融点が -20°C より低い場合には、媒体の凍結温度が低くなりすぎるために、凍結温度が低くなり、媒体の除去効率が低くなることがある。凍結乾燥に使用する好ましい媒体としては、水、ベンゼン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ベンジルアルコール、P-ジオキサン、クレゾール、P-キシレン、酢酸、シクロヘキサノールなどを例示することができる。凍結乾燥に使用する層状珪酸塩の分散液は、陽イオン交換反応に使用したものを使用してもいいし、陽イオン交換反応後の層状珪酸塩が良好に分散する媒体を使用しても構わない。特に層状珪酸塩が良好に分散する媒体の場合には、層状珪酸塩のシリケート層が剥離した状態を維持したまま凍結乾燥を行なうことができるので、非常に比表面積を高める事ができる。凍結乾燥は、層状珪酸塩の分散液を凍結させた後、減圧下で媒体を除去することによって実施できるが、通常層状珪酸塩濃度は $1 \sim 70$ 重量%で行なわれる。層状珪酸塩濃度が 1% より低い場合には、乾燥前の分散状態の点では好ましいが、乾燥後の取扱いが煩雑となったり、生産性が低下することがある。また、層状珪酸塩濃度が 70 重量%を超える場合には、生成物の比表面積が小さくなるために樹脂中への分散が困難となることがある。そうした点から、凍結乾燥前の層状珪酸塩濃度としては、 $5 \sim 60$ 重量%が好ましく、 $10 \sim 50$ 重量%がより好ましく、 $12 \sim 40$ 重量%がさらに好ましい。

【0030】

本発明で使用するポリエステル樹脂としては、ジカルボン酸及び／またはその誘導体とジオールを重縮合したもの、あるいは、ヒドロキシカルボン酸からなるもの、あるいは、さらにこれらの共重合体を指す。ポリエステルを構成するジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、マレイン酸及びフマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの環状脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0031】

ジオールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 2-ジメチルプロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタジオール、1, 10-デカンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの脂肪族ジオールや、ヒドロキノン、レゾルシノール、ビスフェノールA及び2, 2-ビス(2'-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等のジフェノール類が挙げられる。

【0032】

ヒドロキシカルボン酸としては、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、7-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4'-ヒドロキシ-ビフェニル-4-カルボン酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸などが挙げられる。

【0033】

好ましいポリエステルとしては芳香族ポリエステル、具体的にはポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート-テレフタレート共重合体、p-ヒドロキシ安息香酸-6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸共重合体などが挙げられる。

【0034】

本発明においては、ポリエステルと有機ホスホニウムイオンで修飾された層状ケイ酸塩からなる樹脂組成物において、該層状ケイ酸塩を無機灰分として、0.01~20重量%含有する。無機灰分とは、空气中で1000℃までの燃焼した際の残渣から算出される値である。無機灰分としての含有量が0.01重量%以上を占める方が層状珪酸塩の添加効果を発現する上で好ましい。また、20重量%以下であることが、得られたポリエステル樹脂組成物の熔融成形を行う上で好ましい。無機灰分としての含有量はこうした点から、無機灰分として0.1~12重量%であることがさらに好ましく、0.4~8重量%であることがより好ましい。

【0035】

本発明のポリエステル樹脂組成物中においては、該ポリエステルのOH末端基量が0.1~45当量/トンである。OH末端基量はヘキサフルオロイソプロパノール:重クロロホルム=1:3にイソプロピルアミンを混合した溶液中50℃600MHzで測定した際の¹H-NMRで測定されたものである。NMRの帰属については公知の文献等で確認することが可能である。このOH末端基量は通常の場合で得られるポリエステルのOH末端基量と比較して低い範囲となっている。詳細は不明であるが、これは、ポリエステルの水酸基の一部が、層状珪酸塩と何らかの相互作用を有していることを示しており、層状珪酸塩の分散性や弾性率を初めとする物理的特性向上に寄与しているものと考えられる。ポリエステルの末端基濃度は、ポリエステルの数平均分子量を反映するはずであるが、本発明の樹脂組成物では、溶液粘度の等しいポリエステル比較しても、全体の末端基濃度(ポリエステルの場合にはOH末端基とCOOH末端基)は、層状珪酸塩を含まないポリエステルの90%以下となっている。これは先述の水酸基の一部と層状珪酸塩との相互作用により、末端であるはずの水酸基が減少しているためと推定される。従って、全体の末端基濃度(ポリエステルの場合にはOH末端基とCOOH末端基)は、層状珪酸塩を含まないポリエステルの85%以下であることがより好ましく、80%以下であることがさらに好ましい。

【0036】

そのため、OH末端基量が0.1当量/トン以下である場合は、相互作用が大きくなりすぎて熔融粘度が大きくなりすぎる場合、あるいは、ポリエステル自体が過剰のCOOH

末端を有する場合に該当するため、前者の場合には、熔融成型が困難となる、あるいは、後者の場合には、ポリエステル自体の加水分解性といった化学的安定性が損なわれて好ましくない。また45当量/トン以上である場合、層状珪酸塩と水酸基の相互作用が少なくなるために、弾性率を初めとする物理的特性向上の効果が少なくなり好ましくない。OH末端基量としては、前述の理由により、1~40当量/トンがより好ましく、1~35当量/トンがより好ましく、1~30当量/トンがより好ましい。

【0037】

本発明の樹脂組成物の製造法としては、有機ホスホニウムイオンによりイオン交換された層状珪酸塩の存在下でポリエステル重合を行なう方法を好ましいものとして例示できる。

【0038】

ポリエステルの製造方法は、通常、芳香族ジカルボン酸を主とするジカルボン酸またはそのエステル形成誘導体とグリコールを反応させる。これは当業者に公知の反応であり、通常、ジカルボン酸とグリコールとを常圧または加圧下で加熱反応させるエステル化反応、あるいはジカルボン酸のエステル形成誘導体とグリコールを常圧または加圧下で加熱反応させてエステル交換反応を行う過程と、反応生成物を減圧下でグリコール成分を除去しつつ重縮合反応を行う過程からなっている。

【0039】

本発明のポリエステル樹脂組成物は、こうしたポリエステルの重縮合過程の任意の段階で、有機修飾された層状珪酸塩を添加することにより得ることが可能である。

【0040】

樹脂組成物の製造方法としてはエステル交換反応後の、重縮合反応開始時に添加することが層状珪酸塩を均一にポリマー中に分散し、層状珪酸塩と水酸基の適度の相互作用を生じさせる上で好ましい。

【0041】

有機修飾した層状珪酸塩を添加する場合、添加するにあたって、粉体およびスラリー状で添加する。粉体で添加する場合、溶媒を除去する工程を除くことができるため有効であるが、反面添加方法によっては有機修飾した層状珪酸塩が再凝集し、分散性が悪化する原因となる。スラリー状で添加する場合、粉体に含まれる空気をあらかじめ除くことが可能となり、エステル交換後の反応物との混合が容易になり、好ましい。スラリー状で添加する際の溶媒としては、特に製造しようとするポリエステルの構成するジオールを用いることが好ましい。他の溶媒を使用する場合には、グリコール成分との分離やポリエステルの構造の一部に取り込まれる恐れがある。スラリーを製造する方法は特に限定するものではないが、例えばボールミル、媒体攪拌型ミル、ホモジナイザー超音波処理、などを利用した物理的分散を挙げることができる。スラリー中の層状珪酸塩の濃度としては、0.05~90重量%であることが好ましい。0.05重量%以下の場合には、グリコールの量が多くなりすぎ、その後の除去が煩雑であるため好ましくない。90重量%以上の場合、添加に適したスラリーを作成することが困難である。スラリー中の層状珪酸塩の濃度は、より好ましくは0.1~70重量%さらに好ましくは1~50重量%である。製造に使用する有機修飾した層状珪酸塩は比表面積の大きいものを使用することが好ましいため、添加前に十分に脱泡することでその後の減圧および昇温が速やかに行うことができるため好ましい。以後の反応は通常のポリエステルの重合反応と同様に実施することが可能である。

【0042】

また有機修飾した層状珪酸塩をポリエステル熔融時に添加することも本発明のポリエステル樹脂組成物の好ましい製造方法として挙げられるが、本発明のポリエステル樹脂組成物を製造するためには、有機修飾した層状珪酸塩の添加後のポリエステルとの熔融時間を通常よりも長くすることが好ましい。この場合でも、粉体での添加、水、芳香族炭化水素系溶剤、ハロゲン化芳香族炭化水素系溶剤等の溶媒に分散したスラリーでの添加が可能である。芳香族炭化水素系溶剤を使用する場合には、テトラリン、トルエン、クロロベンゼン等が好ましい。

【0043】

さらに、あらかじめ、ポリエステルの重縮合過程で、有機修飾された層状珪酸塩を高濃度で含有するポリエステル樹脂組成物を得た後、層状珪酸塩を含有しないポリエステルと溶融混合する方法も、本発明のポリエステル樹脂組成物の好ましい製造方法として挙げられる。こうした混合は従来公知の方法が利用可能で、例えば1軸押し出し機、2軸押し出し機等の押し出し機等を利用することができる。

【0044】

さらに本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂中において層状珪酸塩が平均層間距離が2.5 nm以上であることが好ましい。層状珪酸塩の平均層間距離は、X線散乱により、層状珪酸塩の層間の散乱に起因する散乱ピークの散乱角を使用して、求めることができる。層状珪酸塩が単層にまで剥離している場合、X線散乱においてはピークが検出されないことになる。この場合、層間距離は無限大となっていることを意味する。層間距離は広い方が層状珪酸塩の剥離が起こりやすく、分散の点で好ましい。より好ましい層間距離は2.7 nm以上である。

【0045】

さらに本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂中において層状珪酸塩の平均層数が、2～10であることが好ましい。このような平均層数は、X線回折を用いて回折ピークを測定し、下記式(2)から結晶子の大きさを算出し、層間距離で割ることで算出することが可能である。

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta \quad (2)$$

D: 結晶子の大きさ

λ : 測定X線波長

β : 半価幅

θ : 回折線のブラッグ角

K: Scherrer定数

【0046】

平均層数は少ないほど層状珪酸塩が分散しており、得られた成形体の弾性率などの物理特性を向上させる上で好ましいが、ポリエステル中での完全な層剥離は困難である。実用的には2さらには3程度以上の平均層数で十分に弾性率などの物理特性の向上を実現することができる。他方、平均層数は10以下であることが、弾性率などの物理特性を向上する上で好ましい。平均層数はより好ましくは8層以下、さらに好ましくは7層以下、さらに好ましくは6層以下である。

【0047】

本発明の樹脂組成物は、従来公知の方法に従って射出成形などによる成形体の製造、あるいは溶融製膜によるフィルムあるいはシートの製造に使用することができる。溶融成形温度としては、ポリエステル樹脂の流動開始温度（非晶性樹脂ではガラス転移温度、結晶性樹脂では融点）以上350℃以下が好ましく、（流動開始温度+5）℃以上330℃以下がより好ましく、（流動開始温度+10）℃以上320℃以下がさらに好ましい。温度が流動開始温度より低すぎると溶融成形が困難になることがあり、また、温度が350℃より高すぎるとイオン交換された層状珪酸塩の分解が激しくなることがある。

【0048】

高弾性のフィルムを製造する場合には、さらに延伸を行うことが好ましい。延伸方法としては、従来公知の方法、例えば、一軸または二軸方向に逐次または同時に延伸する方法をあげることができる。延伸温度は好ましくは樹脂組成物のガラス転移点以上ガラス転移点+90℃以下、より好ましくは樹脂組成物のガラス転移点以上ガラス転移点+70℃以下、さらに好ましくはガラス転移点以上ガラス転移点+60℃以下である。延伸温度が低すぎても高すぎても均一なフィルムを製造することが困難であり好ましくない。また、延伸倍率は、面倍率として、好ましくは2倍以上100倍以下、より好ましくは4倍以上70倍以下、さらに好ましくは6倍以上50倍以下である。

【0049】

また、ポリエステル樹脂が結晶性の場合にはフィルムの延伸配向後、熱処理することが好ましい。熱処理の温度としてはポリエステルのガラス転移点以上、融点以下が好ましい。さらに好適な温度は得られたフィルムの結晶化温度と得られたフィルムの物性などを勘案して決定される。

【0050】

本発明のポリエステル樹脂を使用した場合、上述のようなフィルムの製造により、平均層数の少ない、層状珪酸塩の分散性の良好なフィルムを得ることができる。

【0051】

こうして得られたフィルム内の層状珪酸塩の平均層数は少ないほど層状珪酸塩が分散しており、得られた成形体の弾性率などの物理特性を向上させる上で好ましいが、ポリエステル中での完全な層剥離は困難である。実用的には2さらには3程度以上の平均層数で十分に弾性率などの物理特性の向上を実現することができる。他方、平均層数は10以下であることが、弾性率などの物理特性を向上する上で好ましい。平均層数はより好ましくは6層以下、さらに好ましくは5層以下である。

【0052】

この有機修飾した層状ケイ酸塩を含むフィルムにおいて、表面が平滑であるものを得ることが可能である。表面粗さの範囲としては平均線粗さ R_a が 30 nm 以下のものを得ることが可能であり、磁気テープ、包装用フィルムなど各種の用途へ使用可能である。

【実施例】

【0053】

以下に実施例により本発明を詳述する。但し、本発明はこれら実施例に何ら制限されるものではない。

(1) 層状珪酸塩：モンモリロナイト（クニミネ工業（株）製 クニピア（ナトリウム交換容量 109 ミリ当量 / 100 g）を使用した。

【0054】

(2) カチオン交換率：（株）リガク製示差熱天秤 TG 8120 を用いて空気雰囲気下 20℃ / min で 800℃ まで加熱した際の重量減少率から次式（1）を用いて求めた。
カチオン交換率（%） = $\{W_f / (1 - W_f)\} / (M_{org} / M_{si}) \times 100$ （1）

（ W_f は 20℃ / min の昇温速度で 120℃ から 800℃ まで測定した層状珪酸塩の示差熱天秤による重量減少率、 M_{org} は該オニウムイオンの分子量、 M_{si} は層状珪酸塩の陽イオン部分における 1 電荷あたりの分子量を表す。層状珪酸塩の陽イオン部分における 1 電荷あたりの分子量は、層状珪酸塩の陽イオン交換容量（単位：eq / g）の逆数で算出される値である。）

【0055】

(3) 樹脂組成物中のポリエステル樹脂と層状珪酸塩の無機灰分との重量比：20 g 以上添加し 180℃ で 5 時間乾燥した後、乾燥後の重量を測定した。その後 350℃ まで 10℃ / min 昇温しその後 620℃ まで 0.1℃ / min で昇温した。さらに 1000℃ まで 5℃ / min で昇温した後 5 時間保持し有機成分を燃焼させた。こうして残った成分の重量を用いて以下の式から算出した。

$$\text{無機灰分重量\%} = B / A \times 100 \quad (4)$$

ここで A：乾燥後のポリエステル樹脂組成物の重量 g、B：燃焼後の重量 g、

【0056】

(4) 熱分解温度：（株）リガク製示差熱天秤 TG 8120 を用いて窒素中で 20℃ / min で測定した際の 5 重量% 重量減少した温度を求めた。

【0057】

(5) 層状珪酸塩の層間距離および平均層数：（株）リガク製粉末 X 線回折装置 RAD-B を用いて回折ピーク位置から算出した。平均層数は下記式（2）から結晶子の大きさを算出し、層間距離で割ることで算出した。また、Scherrer 定数は、0.9 として計算した。

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta$$

(2)

D: 結晶子の大きさ

 λ : 測定X線波長 β : 半価幅 θ : 回折線のブラッグ角

K: Scherrer 定数

【0058】

(6) 還元粘度 (η_{sp}/C): 還元粘度はフェノール/テトラクロロエタン (重量比 4:6) の溶液を使用し、濃度 1.2 g/dL 温度 35℃で測定した。

【0059】

(7) 比表面積: 比表面積は、QUANTUM CHROME社製NOVA1200においてN₂ ガスを用いて三点法を使用して測定し、サンプルの重量で除して求めた。

【0060】

(8) 末端水酸基量: 末端水酸基量は、ヘキサフルオロイソプロパノール: 重クロロホルム = 1:3 にイソプロピルアミンを混合した溶液中 50℃ 600 MHz を測定し、4.53 ppm の OH 末端の β 位に存在するメチレンの 1H-NMR の積分値から算出した。

【0061】

(9) 平均線粗さ: Veeco社製WYKO NT-2000を使用し、250 μ m 四方での範囲で測定した。

【0062】

[参考例1] カチオン交換された層状珪酸塩の合成

クニピアF (層間距離 1.26 nm) 1.5 kg をイオン交換水中 40 L に添加したのち、ビーズミルで分散した。こののち 5 μ m のフィルターをかけることにより粗大粒子を除くことで、クニピアF を 3 wt % 含む水分散液を得た。この分散液 38 kg を 80℃ で加熱攪拌しながら、n-Hexadecyltri-n-butylphosphonium bromide 1 kg とイオン交換水 3 L からなる溶液を加え、さらに 80℃ で 3 時間攪拌した。混合物から固体を濾別し、メタノールで 3 回、水で 3 回洗浄したのち、凍結乾燥することによりカチオン交換された層状珪酸塩を得た。イオン交換率は 85 % であった。このようにして得られた層状珪酸塩の比表面積は 5.3 m²/g であった。また X 線散乱による平均層間距離は 2.2 nm であり平均層数は 5.6 であった。また 5 % 重量減少温度は 365℃ であった。

【0063】

[実施例1]

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル 200 g とエチレングリコール 120 g とをエステル交換反応触媒として酢酸マンガン 0.120 g を用い、180℃ から 200℃ に徐々に昇温させながら反応させ、その後酸化アンチモン 0.1 g を添加しさらに徐々に 240℃ まで昇温し、エステル交換反応を行った。240℃ 到達後トリメチルホスフェートを添加することで、エステル交換反応触媒を失活させ、ここに参考例1で作成した有機修飾した層状珪酸塩 31.3 g を添加した。

その後 290℃ まで昇温し 1 mmHg 以下の高真空下にて重縮合反応を行って還元粘度 0.72 のポリエステル組成物を得た。

【0064】

得られた組成物の末端 OH 濃度は 30 当量/トン、COOH 濃度は 62 当量/トンであり、無機灰分は 10 wt % であった。X 線散乱により測定した平均層間距離は 2.7 nm、平均層数は 6.3 であった。

【0065】

[実施例2]

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル 25 g とエチレングリコール 15 g とをエステル交換反応触媒として酢酸マンガン 0.01 g を用い、180℃ から 200℃ に徐々に昇温させながら反応させ、その後酸化アンチモン 0.01 g を添加しさらに徐々に 240℃

℃まで昇温し、エステル交換反応を行った。240℃到達後トリメチルホスフェートを添加することで、エステル交換反応触媒を失活させ、さらに参考例1で作成した有機修飾した層状珪酸塩3.8gとエチレングリコール（以下EGと略することがある）20mlからなるスラリーを添加した。

その後290℃まで昇温し1mmHg以下の高真空下にて重縮合反応を行って還元粘度0.91 (dL/g) のポリエステル組成物を得た。

【0066】

得られた組成物の末端OH濃度は7.6当量/トンであり、COOH濃度は11.2当量/トンであり、無機灰分は10wt%であった。X線散乱により測定した平均層間距離は2.7nm、平均層数は5.5であった。

【0067】

[実施例3]

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル30gとエチレングリコール18gとをエステル交換反応触媒として酢酸マンガン0.02gを用い、180℃から200℃に徐々に昇温させながら反応させ、その後酸化アンチモン0.02gを添加しさらに徐々に240℃まで昇温し、エステル交換反応を行った。240℃到達後トリメチルホスフェートを添加することで、エステル交換反応触媒を失活させ、参考例1で作成した有機修飾した層状珪酸塩0.85gとEG5mlからなるスラリーを添加した。

その後290℃まで昇温し1mmHg以下の高真空下にて重縮合反応を行って還元粘度1.24 (dL/g) のポリエステル樹脂組成物を得た。

【0068】

得られた組成物の末端OH濃度は3.9当量/トンであり、COOH濃度は7.3当量/トンであり無機灰分は2wt%であった。X線散乱により測定した平均層間距離は2.7nm、平均層数は5.0であった。

【0069】

[実施例4]

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル30kgとエチレングリコール14.5kgとをエステル交換反応触媒として酢酸マンガン9.0gを用い、180℃から200℃に徐々に昇温させながら反応させ、その後酸化アンチモン7.2gを添加しさらに徐々に240℃まで昇温し、エステル交換反応を行った。240℃到達後トリメチルホスフェート27.7gを添加することで、エステル交換反応触媒を失活させ、参考例1で作成した有機修飾した層状珪酸塩850gとEG5Lからなるスラリーを添加した。

その後290℃まで昇温し1mmHg以下の高真空下にて重縮合反応を行って還元粘度0.89のポリエステル組成物を得た。

【0070】

得られた組成物の末端OH濃度は17.7当量/トンであり、COOH濃度は27.4当量/トンであり、無機灰分は2wt%であった。X線散乱により測定した平均層間距離は2.7nm、平均層数は5.0であった。

【0071】

[実施例5]

ポリ（エチレンナフタレート）（還元粘度が0.78dL/g）のペレット、実施例1で得られたポリエステル樹脂組成物を同方向二軸押し出し機（ZSK25）を用いて押し出し温度280℃、スクリュウ回転速度280rpm、10kg/時の条件下で混練後、ポリエステル樹脂組成物を得た。得られた組成物の末端OH量は15.3当量/トンであり、COOH量は36.3当量/トンであり無機灰分は2wt%であった。X線散乱により測定した平均層間距離は2.8nm、平均層数は4.4であった。また透過型電子顕微鏡で樹脂組成物を観察した（図1）。これに示すとおり、層状珪酸塩の分散状況は非常に高かった。また、層状珪酸塩はさらに剥離していた。

【0072】

[実施例6]

実施例 4 のポリエステル樹脂組成物を用い、ポリエチレンナフタレートを追加しないという点を除いては実施例 6 と同様に同方向二軸押し出し機 (ZSK 25) を用いてポリエステル樹脂組成物を得た。得られた組成物の末端 OH 量は 9.8 当量/トンであり、COOH 量は 34.5 当量/トンであり、還元粘度 0.71 dL/g、無機灰分は 2 wt % であった。X 線回折により測定した平均層間距離は 2.7 nm、平均層数は 3.5 であった。また透過型電子顕微鏡で樹脂組成物を観察した (図 2)。これに示すとおり、層状珪酸塩の分散状況は非常に高かった。また、層状珪酸塩はさらに剥離している。

【0073】

[実施例 7]

実施例 5 のポリエステル樹脂組成物を用いるという点を除いては実施例 6 と同様に同方向二軸押し出し機 (ZSK 25) を用いてポリエステル樹脂組成物を得た。得られた組成物の末端 OH 量は 31.4 当量/トンであり、COOH 量は 37.7 当量/トンであり還元粘度 0.72 dL/g、無機灰分は 0.5 wt % であった。X 線回折により測定した平均層間距離は 2.7 nm、平均層数は 3.2 であった。また透過型電子顕微鏡で樹脂組成物を観察した (図 3)。これに示すとおり、層状珪酸塩の分散状況は非常に高かった。また、層状珪酸塩はさらに剥離している。

【0074】

[比較例 1]

ポリエチレン-2,6-ジカルボキシナフタレート樹脂 (末端 OH 量は 52.8 当量/トン、COOH 量は 28.8 当量/トンであり、還元粘度 0.80 dL/g) を実施例 6 の手法と同様の方法で熔融させ吐出させた。得られたポリエステルの末端 OH 量は 53.9 当量/トンであり COOH 量は 35.2 当量/トンであり、還元粘度 0.72 dL/g であった。

【0075】

[実施例 8~10]

実施例 5~7 で得られたポリエステル樹脂を 180℃で 5 時間乾燥後、300℃で熔融し、1.3 mm のスリット状ダイを通して表面温度 80℃の回転冷却ドラム上に押出し、未延伸フィルムを得た。このようにして得られた未延伸フィルムを温度 150℃で製膜方向とこれに直交する方向それぞれに 4 倍に延伸し、厚み 15 μm の二軸延伸フィルムを得た。さらに得られた二軸延伸フィルムを 205℃で 1 分間定長で熱固定し、ポリエチレンナフタレート/層状珪酸塩コンポジットフィルムを得た。得られたフィルムの物性を表 1 に示す。

【0076】

[比較例 2]

ポリエステル樹脂の替わりに比較例 1 のポリエチレンナフタレートを用いる以外は実施例 8~10 と同様の条件で延伸したフィルムを得た。結果を表 1 に示す。

【0077】

【表 1】

	無機灰分 (wt%)	表面粗さ (nm)	ヤング率		平均層数
			キャスト方向 (MPa)	直角方向 (MPa)	
実施例 8	2	22.1	7168	7703	2.8
実施例 9	2	19.8	7242	8365	2.9
実施例 10	0.5	19.4	6788	6179	2.7
比較例 2	0	1.7	6032	5304	—

【図面の簡単な説明】

【0078】

【図 1】 実施例 5 の樹脂組成物の電子顕微鏡写真である。

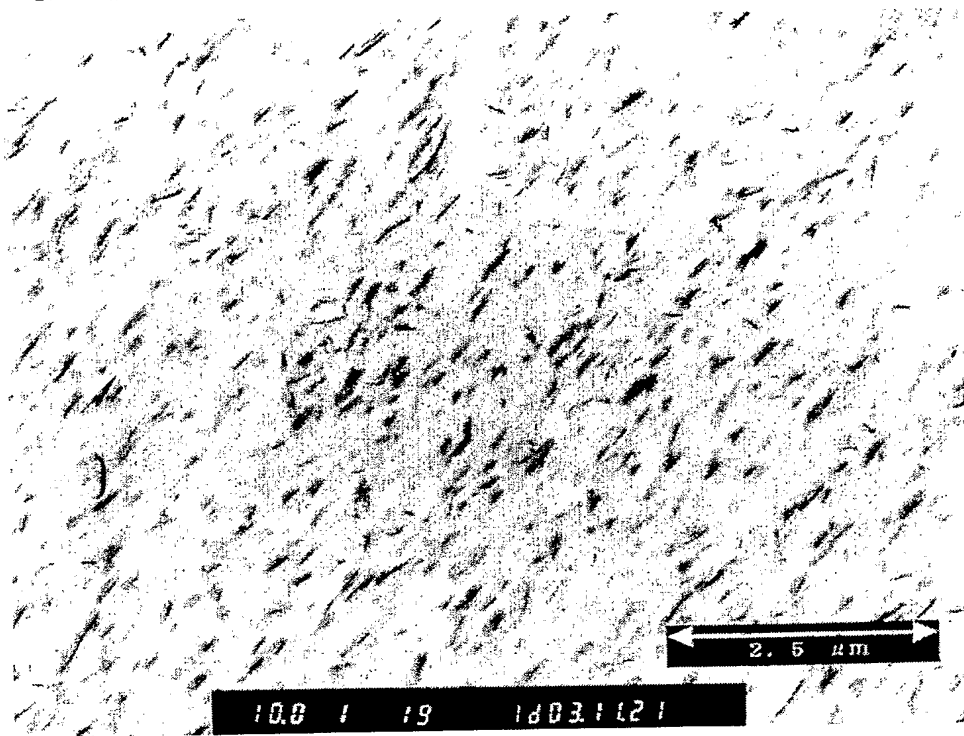
【図 2】 実施例 6 の樹脂組成物の電子顕微鏡写真である。

【図 3】 実施例 7 の樹脂組成物の電子顕微鏡写真である。

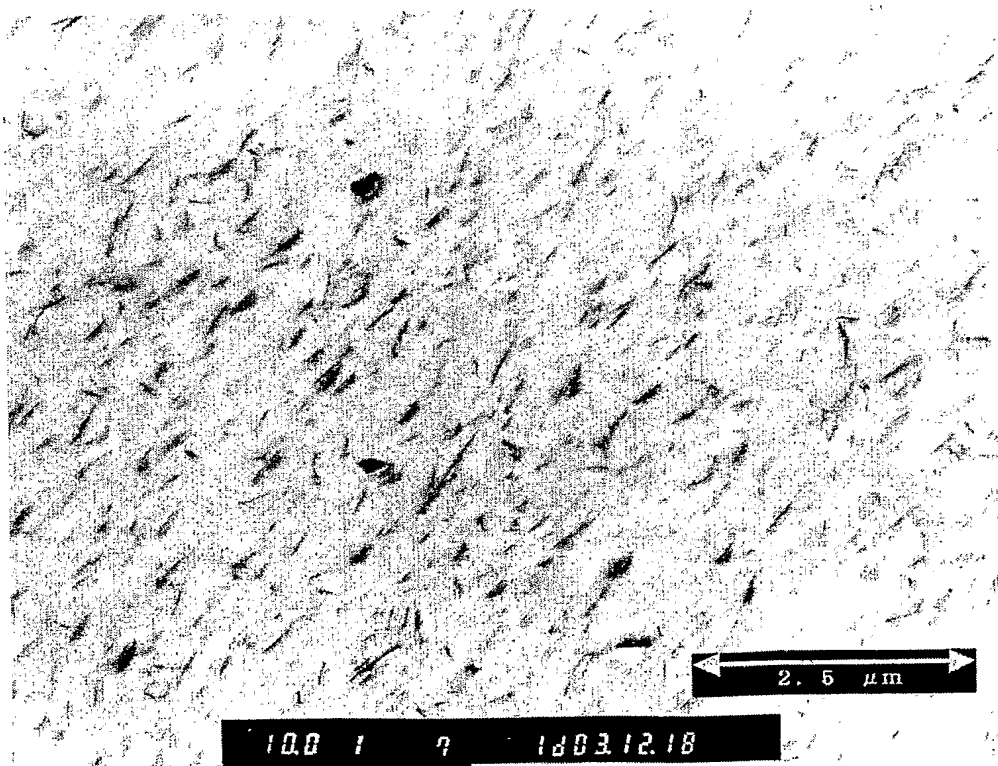
【図 4】 実施例 1 0 の延伸フィルムの断面の電子顕微鏡写真である。

【書類名】 図面

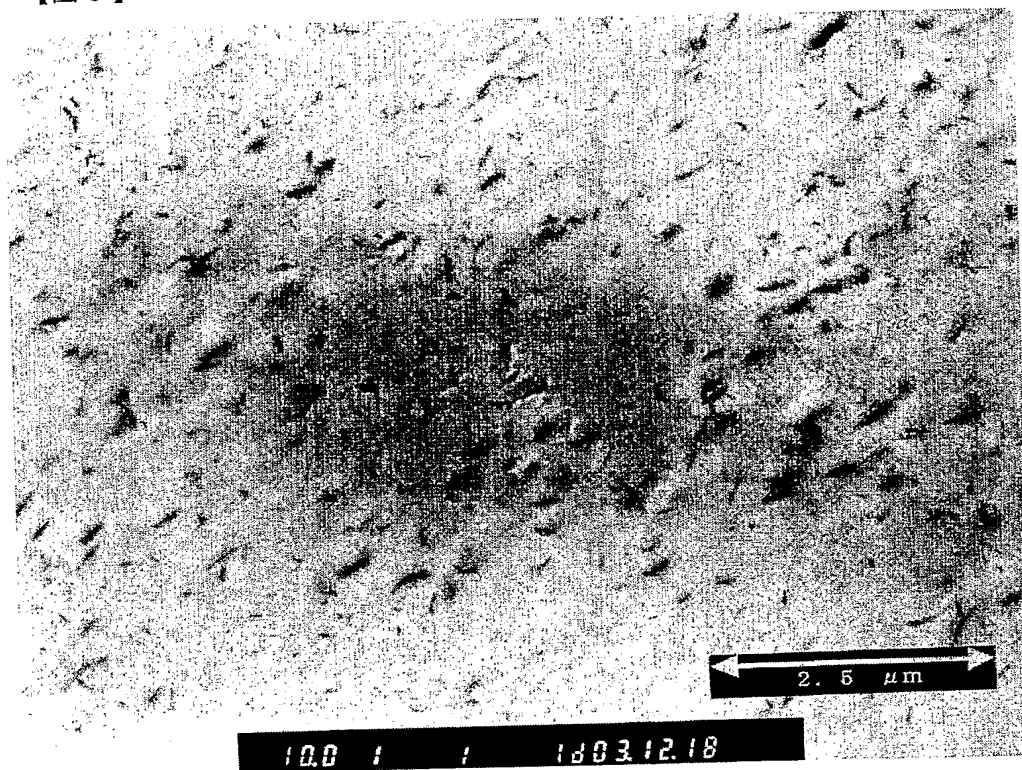
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 層状珪酸塩が好適に分散されたポリエステル樹脂組成物、およびそれからなる成形体を提供する。

【解決手段】 ポリエステルと、有機ホスホニウムイオンにより60～100%修飾された層状ケイ酸塩とからなる樹脂組成物であって、該層状ケイ酸塩を無機灰分として、0.01～20重量%含み、該ポリエステルのOH末端基量が0.1から45当量/トンであるポリエステル樹脂組成物、およびそれからのフィルム等の成形体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 6 2 1 0 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 0 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号

氏 名

帝人株式会社